

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Muneharu ITOH**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **November 26, 2003**

For: **TONER AND IMAGE-FORMING METHOD THEREWITH**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: November 26, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-345277, filed November 28, 2002**

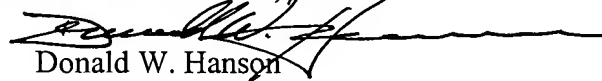
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,  
HANSON & BROOKS, LLP

  
Donald W. Hanson  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 27,133

DWH/jaz  
Atty. Docket No. **031284**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

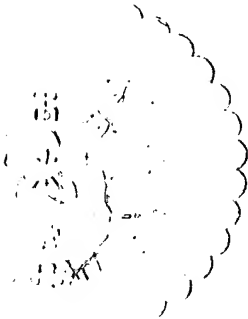
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 4 5 2 7 7  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 4 5 2 7 7 ]

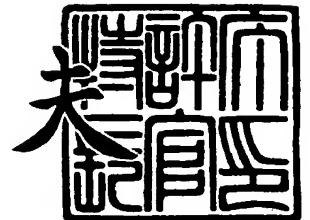
出 願 人  
Applicant(s): 日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社



2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 9 3 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP3032

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 伊藤 宗治

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100104684

【弁理士】

【氏名又は名称】 関根 武

【選任した代理人】

【識別番号】 100107939

【弁理士】

【氏名又は名称】 大島 由美子

【選任した代理人】

【識別番号】 100100413

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡部 温

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 158194

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去するクリーニング方式を用いた画像形成装置に用いられる、着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、

該着色粒子の平均円形度が 0.95～0.995 であり、体積平均粒径が 3～8  $\mu\text{m}$  であり、

上記画像形成装置で用いた際に、現像ロール上に形成されたトナー層のトナー帯電量の絶対値が 20～70  $\mu\text{C/g}$  となるトナー。

【請求項 2】 粒径が 0.1～3.0  $\mu\text{m}$  の外添剤が、トナー表面に 3～500 個存在する、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 着色粒子の粒径分布において、粒径 4  $\mu\text{m}$  以下の着色粒子が 3～70 個数%である、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光体の表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去するクリーニング方式を用いた画像形成装置に用いられるトナーに関し、更に詳細には、クリーニング性に優れるとともに良好な画像を得ることができるトナーに関する。

【0002】

電子写真法とは、感光体に形成された静電潜像を、着色粒子と外添剤とからなる静電潜像現像剤用トナーで現像し、必要に応じて紙又は OHP シート等の記録材に、帯電したトナーを転写した後、転写されたトナーを定着して印刷物を得る方法である。トナーを用いて現像する方法又はトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案されており、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0003】

電子写真方式を採用した画像形成方法においては、感光体の表面を帯電部材で帯電し、帯電した感光体の表面に光照射装置で静電潜像を形成し、形成した静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成し、そのトナー像を転写材に転写し、転写されたトナー像を定着することが行なわれている。この際、感光体の表面に残留した転写残トナーを除去するクリーニング工程として、クリーニングブレードを用いる手段が知られている。クリーニングブレードを使用したクリーニングでは、小粒径のトナーや球状のトナーではクリーニング性が低下する傾向にある。また、近年、画像形成装置において検討されている印字速度の高速化により、更に感光体の表面上の転写残トナーをクリーニングし難くなってきている。また、カラートナーによる画像形成においては、感光体に転写残トナーが存在していると、混色が発生することがある。従って、感光体に転写残トナーが存在しないことが望ましく、クリーニング性の優れたトナーが望まれている。

#### 【0004】

これらの要望に応えるために、画像形成装置（画像形成方法）やそれに使用されるトナーの面から様々な検討が行われている。例えば、特開平4-177361号公報に、球形トナーの粒子表面に、該トナーの平均粒径に対して0.01～0.1倍の平均粒径を有する無機ないし樹脂微粒子を局所的に付着あるいは固着した静電潜像現像用トナーによってクリーニング不良が改善できることが開示されている。

また、特開平5-333757号公報には、ゴムブレードでクリーニングを行なう電子写真法において、トナーとしての真円度が特定範囲のトナーを用い、感光体とトナーの遠心分離法による粒子付着力測定で、分離率50%の回転数から求められる平均付着力がある値以下になる現像剤を用いると、クリーニング性が改善されることが開示されている。

また、特開平10-207113号公報には、特定の体積平均粒径と形状係数を有する着色粒子と、その外添剤として個数平均粒径が5～70nmの無機微粒子Aと個数平均粒径が80～800nm無機微粒子Bとを含有する静電潜像現像用トナーを用いることによりクリーニング不良の問題が解決できることが開示されている。

## 【0005】

また、特開平4-177361号公報には、球形トナー粒子表面に、微粒子が固着され、その微粒子の固着密度を特定の範囲にした静電潜像現像用トナーが開示されている。

上記公報に開示されたトナーによれば、クリーニング性の問題はある程度は解決することができた。しかしながら、上記トナーでは、感光体上に残存するトナーを完全に除去することができず、さらなるクリーニング性の向上が望まれている。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開平4-177361号公報

## 【特許文献2】

特開平5-333757号公報

## 【特許文献3】

特開平10-207113号公報

## 【特許文献4】

特開平4-177361号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、クリーニングブレードによるクリーニング方式を用いた画像形成装置において、クリーニング性に優れるとともに良好な画像を得ることができるトナーを提供することにある。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去する方式を用いた画像形成装置に用いられるトナーを構成する着色粒子の平均円形度、体積平均粒径を特定の範囲にし、画像形成装置で用いた際に、現像ロール上に形成されたトナー層のトナー帯電量を特定の範囲とすることにより、上記目的を達成し得るという知見

を得た。

#### 【0009】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去するクリーニング方式を用いた画像形成装置に用いられる、着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、該着色粒子の平均円形度が0.95～0.995であり、体積平均粒径が3～8 $\mu$ mであり、上記画像形成装置で用いた際に、現像ロール上に形成されたトナー層のトナー帯電量の絶対値が20～70 $\mu$ C/gとなるトナーを提供するものである。

上記トナーを、クリーニングブレードにより除去するクリーニング方式を用いた画像形成装置に用いることにより、転写残を少なくすることができ、クリーニング性を向上できるとともに良好な画像を得ることができる。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去する方式を用いた画像形成装置に用いられる。該トナーを構成する着色粒子の平均円形度が0.95～0.995であり、体積平均粒径が3～8 $\mu$ mであり、上記画像形成装置で用いた際に、現像ロール上に形成されたトナー層のトナー帯電量の絶対値が20～70 $\mu$ C/gとなるものである。

#### 【0011】

本発明のトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有してなる着色粒子に外添剤を添加してなるものである。

#### 【0012】

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

#### 【0013】

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラッ



ク、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40 nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

#### 【0014】

フルカレートナーを得る場合は、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、および60等が挙げられる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1～10重量部である。

#### 【0015】

本発明では、トナーの帯電量を制御する目的で、帯電制御剤を着色粒子に含有させることが好ましい。用いられる帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を含有させることが好ましい。その理由として、帯電制御樹脂は結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂としては、特開昭63-60458号

公報、特開平 3 - 1 7 5 4 5 6 号公報、特開平 3 - 2 4 3 9 5 4 号公報、特開平 1 1 - 1 5 1 9 2 号公報などの記載に準じて製造される 4 級アンモニウム（塩）基含有共重合体や、特開平 1 - 2 1 7 4 6 4 号公報、特開平 3 - 1 5 8 5 8 号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸（塩）基含有共重合体等を用いることができる。

これらの共重合体に含有される 4 級アンモニウム（塩）基またはスルホン酸（塩）基を有する単量体単位量は、好ましくは 0. 5 ~ 1 5 質量%であり、更に好ましくは 1 ~ 1 0 質量%である。含有量がこの範囲にあると、トナーの帯電量を制御し易く、カブリの発生を少なくすることができる。

#### 【0 0 1 6】

帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が 2, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 のものが好ましく、4, 0 0 0 ~ 4 0, 0 0 0 のものが更に好ましく、6, 0 0 0 ~ 3 5, 0 0 0 のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が 2, 0 0 0 未満であると、トナーを製造する際の混練時の粘度が低くなり過ぎ、顔料の分散が不十分になる場合がある。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは 4 0 ~ 8 0 ℃であり、更に好ましくは 4 5 ~ 7 5 ℃であり、最も好ましくは 4 5 ~ 7 0 ℃である。ガラス転移温度が 4 0 ℃未満であるとトナーの保存性が悪くなり、8 0 ℃を超えると定着性が低下する場合がある。

#### 【0 0 1 7】

本発明のトナーにおいては、負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂とを併用してもよく、その使用割合は、トナーを、負帯電性トナーとするか正帯電性トナーとするかによって異なる。負帯電性トナーを得る場合には、負帯電制御樹脂中の負帯電性をもたらす官能基（例えば、スルホン酸基）のモル当量数が、正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらす官能基（例えば、第 4 級アンモニウム塩基）のモル当量数より多くなるように調整する。正帯電性トナーを得る場合には、これと逆である。

帯電制御剤の使用量は、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して、通常、0. 0 1 ~ 3 0 重量部であり、好ましくは 0. 3 ~ 2 5 重量部である。

## 【0018】

本発明では、更に離型剤を着色粒子に含有させることが好ましい。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシャートロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリスレートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

## 【0019】

上記離型剤の中でも、合成ワックス及び多官能エステル化合物が好ましい。これらの中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30～150℃、更に好ましくは40～100℃、最も好ましくは50～80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着－剥離性バランスに優れるトナーが得られるので好ましい。特に、分子量が1,000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、酸価が10mg KOH/g以下であるものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、0.5～50重量部であり、好ましくは1～20重量部である。

## 【0020】

着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（または、「カプセル型」ともいう。）の粒子とすることができる。コアシェル型粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

通常、このコアシェル型粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帯電制御樹脂

及び離型剤で構成され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

#### 【0021】

コアシェル型粒子の場合、コア粒子の体積平均粒径は $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 8 \mu\text{m}$ である。また、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_p$ ) の比である粒径分布 ( $D_v/dD$ ) が $1.0 \sim 1.3$ であると好ましく、 $1.0 \sim 1.2$ であると更に好ましい。

コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常 $80/20 \sim 99.9/0.1$ で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

#### 【0022】

コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常 $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.003 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型の着色粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

#### 【0023】

本発明のトナーを構成する着色粒子は、平均円形度が $0.95 \sim 0.995$ であり、好ましくは $0.95 \sim 0.99$ であり、更に好ましくは $0.96 \sim 0.99$ である。平均円形度が $0.95$ 未満であると、細線再現性がL/L環境下（温度： $10^\circ\text{C}$ 、湿度： $20\%$ ）、N/N環境下（温度： $23^\circ\text{C}$ 、湿度： $50\%$ ）、H/H環境下（温度： $35^\circ\text{C}$ 、湿度 $80\%$ ）のいずれにおいても劣る。

この平均円形度は、転相乳化法、溶解懸濁法及び重合法等を用いることにより

、比較的容易に上記範囲とすることができる。

#### 【0024】

本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、トナーの凹凸の度合いを示す指標であり、平均円形度は、トナーが完全な球形の場合に1を示し、着色粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。平均円形度は、 $1\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度 ( $C_i$ ) を  $n$  個の粒子について下式よりそれぞれ求め、次いで、下記式より平均円形度 ( $C_a$ ) を求める。

円形度 ( $C_i$ ) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長

#### 【0025】

【数1】

$$\text{平均円形度} = \left( \sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

#### 【0026】

上記式において、 $f_i$  は円形度  $C_i$  の粒子の頻度である。

円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」又は「FPIA-2000」を用いて測定することができる。

#### 【0027】

本発明のトナーは、体積平均粒径  $D_v$  が  $3 \sim 8\mu\text{m}$  であり、好ましくは  $4 \sim 8\mu\text{m}$  である。 $D_v$  が  $3\mu\text{m}$  未満であるとトナーの流動性が小さくなり、カブリが発生したり、転写残が発生したり、クリーニング性が低下する場合があります、 $8\mu\text{m}$  を超えると細線再現性が低下する。

また、本発明のトナーは、着色粒子の粒径分布において、粒径が  $4\mu\text{m}$  以下の着色粒子が  $3 \sim 70$  個数%であることが好ましく、 $3 \sim 60$  個数%であることが

更に好ましく、3～50個数%であることが最も好ましい。粒径が4  $\mu\text{m}$ 以下着色粒子の占める割合が、上記範囲をはずれると、クリーニング性が低下し、解像度が低下する場合がある。

#### 【0028】

本発明のトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有してなる着色粒子に外添剤を添加し、着色粒子の表面に外添剤を付着させたものであり、このように、外添剤を添加することにより、着色粒子の帯電性、流動性、保存性等を調整することが可能となる。本発明のトナーは、感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去する方式を用いた画像形成装置で用いた際に、現像ロール上に形成されたトナー層のトナー帯電量の絶対値が20～70  $\mu\text{C/g}$ 、好ましくは20～60  $\mu\text{C/g}$ となるように調整されており、トナー帯電量をこのような範囲にするには、以下に説明する外添剤を用いることが好ましい。なお、画像形成装置については後述する。

トナー帯電量の絶対値が20  $\mu\text{C/g}$ より小さいとかぶりが発生し、一方、70  $\mu\text{C/g}$ より大きいと感光体への付着力が大きくなってクリーニング性が低下する。

#### 【0029】

本発明のトナーにおいて用いられる外添剤としては、一次粒子の体積平均粒径は0.1～3.0  $\mu\text{m}$ の無機微粒子(A)が好ましく用いられる。無機微粒子の体積平均粒径は、0.1～1.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.1～0.5  $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。このような無機微粒子を外添剤として用いることにより、用いる画像形成装置の感光体とトナーとの間に空間ができるので、転写残トナーのクリーニングブレードによる除去が容易となり、クリーニング性が向上する。従って、無機微粒子(A)の体積平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、感光体とトナーとの間の空間が十分でなく、クリーニング効果が十分でなくなる場合がある。一方、無機微粒子(A)の体積平均粒径が3  $\mu\text{m}$ を超えると、着色粒子との付着力が十分でなくなり、無機微粒子(A)が着色粒子からはずれやすくなる。その結果、画像形成装置のクリーニング効果が十分でなくなる場合がある。また、着色粒子に対する外添剤の付着個数が少なくなり、感光体と着色粒子

との間にできる空間に存在する外添剤の個数が十分でなくなり、クリーニング効果が十分でなくなる場合がある。

#### 【0030】

上記無機微粒子（A）は、粒径分布、すなわち、体積平均粒径と個数平均粒径の比（ $D_v/D_p$ ）が、好ましくは1～5であり、更に好ましくは1～4であり、最も好ましくは1～3である。粒径分布（ $D_v/D_p$ ）が5より大きいと、帯電量分布がブロードになり、目的とする帯電量になっても十分なクリーニング効果が得られない場合があり、また、かぶり等が発生する場合がある。

#### 【0031】

無機微粒子（A）の添加量は、着色粒子100重量部に対し、通常、0.1～5重量部であり、好ましくは0.2～3重量部であり、更に好ましくは0.3～2重量部である。無機微粒子（A）の添加量が、着色粒子100重量部に対して0.1重量部未満であると、感光体と着色粒子との間の空間が十分でなくなり、クリーニング効果が不十分になる場合があり、5重量部より多いと、外添剤が画像形成装置の部材を汚染したり、感光体を傷つけ、クリーニング効果が不十分になる場合がある。

#### 【0032】

上述した無機微粒子（A）の具体例としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン等の無機炭化物；窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の無機窒化物；酸化チタン、酸化亜鉛、酸化銅、シリカ等の無機酸化物；リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の無機塩；等が挙げられる。上記の中でも無機塩が好ましく用いられ、特にリン酸カルシウム及び炭酸カルシウムが好ましい。

#### 【0033】

外添剤としては、上述した無機微粒子（A）に加え、一次粒子の体積平均粒径が通常、5～18 nm、好ましくは7～16 nmの小粒径シリカ微粒子（B）を含有することが好ましい。また、更に、一次粒子の体積平均粒径が通常、20～60 nm、好ましくは25～50 nmの大粒径シリカ微粒子（C）を含有することが好ましい。小粒径シリカ微粒子（B）の体積平均粒径が5 nm未満であると

、感光体がフィルミングを起こしやすくなり、一方、大粒径シリカ微粒子 (C) の体積平均粒径が 60 nm より大きいと流動性が低下してカスレやすくなる場合がある。

#### 【0034】

外添剤として用いられる、無機微粒子 (A)、シリカ微粒子 (B) 及びシリカ微粒子 (C) としては、疎水化処理されているものを用いることが好ましい。疎水化処理された無機微粒子及びシリカ微粒子としては、市販されているものを用いてもよいが、未処理の無機微粒子及びシリカ微粒子を、シランカップリング剤、シリコンオイル、脂肪酸及び脂肪酸金属石鹸等の処理剤により疎水化処理したものをを用いてもよい。疎水化処理の方法としては、無機微粒子 (A)、シリカ微粒子 (B) 又はシリカ微粒子 (C) を高速で攪拌しながら、上記処理剤を滴下または噴霧する方法、上記処理剤を有機溶媒で溶解し、処理剤を含む有機溶媒を攪拌しながら、無機微粒子、(A)、シリカ微粒子 (B) 又はシリカ微粒子 (C) を添加混合し、次いで熱処理する方法等が挙げられる。前者の方法の場合、処理剤を有機溶媒等で希釈して用いてもよい。

なお、上記微粒子の疎水化の程度は、メタノール法で測定される疎水化度が好ましくは 10～90% であり、更に好ましくは 15～80% である。微粒子の疎水化度が 10% より低いと、高湿度下で吸湿しやすくなる場合があり、一方、疎水化度が 90% より高いと十分な研磨性が得られない場合がある。

シリカ微粒子 (B) 及びシリカ微粒子 (C) の使用量は、それぞれ着色粒子 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～3 重量部であり、更に好ましくは 0.2～2 重量部である。

#### 【0035】

本発明のトナーは、着色粒子 1 個の表面に、粒径が 0.1～3.0  $\mu\text{m}$  の外添剤が、平均 3～500 個存在することが好ましく、平均 10～350 個存在することが更に好ましい。

着色粒子の表面に存在する外添剤が 3 個未満であると、感光体と着色粒子との間の空間が十分でなくなり、クリーニング効果が不十分になる場合があり、500 個を超えて存在すると、外添剤が画像形成装置の部材を汚染したり、感光体を



傷つけ、クリーニング効果が不十分になる場合がある。

#### 【0036】

本発明のトナーは、感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去するクリーニング方式を用いた画像形成装置に用いられる。本発明のトナーが適用される、画像形成装置について図面を参照しつつ説明する。

#### 【0037】

図1は、本発明のトナーが適用される画像形成装置の構成の一例を示す図である。図1に示す画像形成装置は、感光体としての感光ドラム1を有し、感光ドラム1は矢印A方向に回転自在に装着されている。感光体ドラム1は、導電性支持ドラム体の上に光導電層を設けたものであり、この光導電層は、例えば有機感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体等で構成される。これらの中でも有機感光体で構成されるものが好ましい。光導電層は導電性支持ドラムに結着されている。光導電層を導電性支持ドラムに結着するために用いられる樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。上記の中でもポリカーボネート樹脂が好ましい。

感光体ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電部材としての帯電ロール5、露光装置としてのレーザー光照射装置7、現像装置21、転写ロール9及びクリーニングブレード25が配置されている。

#### 【0038】

図1に示す画像形成装置を用いて画像を形成する工程は、以下に示すような帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程及びクリーニング工程からなる。

帯電工程は、帯電部材により、感光ドラム1の表面を、プラスまたはマイナスに一様に帯電する工程である。帯電部材での帯電方式としては、図1で示した帯電ロール3の他に、ファーブラシ、磁気ブラシ、ブレード等で帯電させる接触帯電方式と、コロナ放電による非接触帯電方式とがあり、このような接触帯電方式又は非接触帯電方式に置き換えることも可能である。

#### 【0039】

露光工程は、図1に示すような露光装置としてのレーザー光照射装置7により

、画像信号に対応した光を感光ドラム 1 の表面に照射し、一様に帯電された感光ドラム 1 の表面に

を形成する工程である。このようなレーザー光照射装置 7 は、例えばレーザー照射装置と光学系レンズとで構成される。露光装置としては、図 1 に示したもの以外に、LED 照射装置がある。

#### 【0040】

現像工程は、露光工程により感光ドラム 1 の表面に形成された静電潜像に、現像装置 21 により、トナーを付着させる工程であり、反転現像においては光照射部にのみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部にのみトナーを付着させるように、現像ロール 13 と感光ドラム 1 との間にバイアス電圧が印加される。

#### 【0041】

図 1 に示す画像装置が備える現像装置 21 は、一成分接触現像方式に用いられる現像装置であり、トナー 19 が収容されるケーシング 23 内に、現像ロール 13 と供給ロール 17 とを有する。現像ロール 13 は、感光ドラム 1 に一部接触するように配置され、感光ドラム 1 と反対方向 B に回転するようになっている。供給ロール 17 は、現像ロール 13 と接触して現像ロール 13 と同じ方向 C に回転し、現像ロール 17 の外周にトナー 19 を供給するようになっている。その他の現像方式としては、一成分非接触現像方式、二成分接触現像方式、二成分非接触現像方式がある。

#### 【0042】

現像ロール 13 の周囲において、供給ロール 17 との接触点から感光ドラム 1 との接触点との間の位置には、トナー層厚規制部材としての現像ロール用ブレード 15 が配置されている。この現像ロール用ブレード 15 は、たとえば導電性ゴム弾性体または金属で構成されている。

#### 【0043】

転写工程は、現像装置 21 により形成された感光ドラム 1 の表面のトナー像を、紙などの転写材 11 に転写する工程であり、通常、図 1 に示すような転写ロール 9 に転写が行なわれているが、その他にもベルト転写、コロナ転写がある。

クリーニング工程は、感光ドラム 1 の表面に残留したトナーをクリーニングする工程であり、図 1 に示す画像形成装置においては、クリーニングブレード 25 が使用される。

#### 【0044】

図 1 に示す画像形成装置では、感光ドラム 1 は、帯電ロール 3 によりその表面が負極性に全面均一に帯電されたのち、レーザー光照射装置 7 により静電潜像が形成され、さらに、現像装置 21 によりトナー像が現像される。次いで、感光ドラム 1 上のトナー像は転写ロール 9 により、紙などの転写材に転写され、感光ドラム 1 の表面に残留する転写残トナーは、クリーニングブレード 25 によりクリーニングされ、この後、次の画像形成サイクルに入る。

本発明のトナーを、図 1 に例示する画像形成装置で用いた際に、現像ロール 13 上に形成されたトナー層のトナー帯電量の絶対値は  $20 \sim 70 \mu\text{C}/\text{g}$ 、好ましくは  $20 \sim 60 \mu\text{C}/\text{g}$  である。現像ロール 13 上に形成されたトナー層のトナー帯電量は、現像ロール 13 上のトナー層を吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定することにより求めることができる。

#### 【0045】

図 2 に、感光ドラムとクリーニングブレードの拡大模式図を示す。図 1 に示す画像形成装置において用いられるクリーニングブレード 25 は、図 2 に示すように、感光体ドラム 1 の表面にその回転方向と逆方向から（つまりカウンター方向に）接触しており、所定の侵入量  $d$  で、所定の設定角  $\theta$  で当接されている。ここで、侵入量  $d$  とは、クリーニングブレードの先端部が変形せず、そのまま感光ドラムへ侵入したと想定したときのブレード軸線に対する垂線方向の侵入量であり、設定角  $\theta$  は、そのクリーニングブレードの先端面と感光ドラムとが交わる点の接線とクリーニングブレードの軸線とがなす角度である。この侵入量  $d$  は  $1.3 \sim 2.5 \text{ mm}$ 、好ましくは  $1.4 \sim 2.3 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは  $1.5 \sim 2.0 \text{ mm}$  である。これより大きいとクリーニングブレードが捲れることがある。逆に小さいと、クリーニング不良を起すことがある。設定角  $\theta$  は好ましくは  $20 \sim 30^\circ$  であり、更に好ましくは  $22 \sim 28^\circ$  であり、最も好ましくは  $24 \sim 26$

°である。この値が大きいと、クリーニングブレードが捲れることがある。逆に小さいと、クリーニング不良を起すことがある。クリーニングブレードの先端部の厚みは1～2.5 mmで、好ましくは1.2～2.3 mm、さらに好ましくは1.4～2.1 mmである。この厚みが大きいと、感光体を磨耗させることが有り、逆に小さいと捲れることがある。クリーニングブレードの硬度はJ I S Aで、60～90、好ましくは65～80、さらに好ましくは68～75である。この硬度が高いと感光体を磨耗させることが有り、低いと捲れることがある。

クリーニングブレード25は、例えば、ポリウレタン、アクリロニトリルブタジエン共重合体等のゴム弾性体で構成されており、その反発弾性率は好ましくは30～70%であり、更に好ましくは40～70%である。クリーニングブレード25の反発弾性率が30%未満であるとクリーニング性が低下する場合がある。

クリーニングブレードの反発弾性率の測定は、例えばリュプケ法(J I S K 6 2 5 5)により行うことができる。また、クリーニングブレードの反発弾性率を調整するには、例えば、ゴム弾性体に含まれる加硫剤の添加量等の加硫条件を選択することにより実施することができる。

#### 【0046】

図1に示す画像形成装置は、モノクロ用のものであるが、カラー画像を形成する複写機やプリンター等のカラー画像形成装置にも本発明のトナーを適用することは可能である。カラー画像形成装置としては、感光体上で多色のトナー像を現像させ、それを転写材に一括転写させる多重現像方式、感光体上には単色のトナー像のみを現像させた後、転写材に転写させることを、カラートナーの色の数だけ繰り返し行なう多重転写方式がある。また、多重転写方式には、転写ドラムに転写材を巻きつけ、各色ごとに転写を行なう転写ドラム方式、中間転写体上に各色毎に一次転写を行い、中間転写体上に多色の画像を形成させた後、一括して二次転写を行なう中間転写方式、感光体廻りをタンデムに配置させ、転写材を転写搬送ベルトで吸着搬送させて、順次各色を転写材に転写を行なうタンデム方式がある。これらの転写方式の中でも、画像形成速度を大きくすることができる点からタンデム方式が好ましい。

## 【0047】

次に、重合法により着色粒子を製造する方法について説明する。本発明のトナーを構成する着色粒子は、結着樹脂の原料である重合性単量体に、着色剤、帯電制御樹脂及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定剤を含有する水系分散媒中で重合開始剤を添加して重合して、必要に応じて粒子同士を会合させた後、濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより製造することができる。

## 【0048】

本発明では、予め着色剤と帯電制御樹脂を混合して製造した帯電制御樹脂組成物を使用してもよい。その際、着色剤は、帯電制御樹脂 100 重量部に対して、通常 10～200 重量部、好ましくは 20～150 重量部である。

## 【0049】

帯電制御樹脂組成物の製造には、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤を用いることで、帯電制御樹脂が柔らかくなり、着色剤と混合し易くなる。

有機溶剤の量は、帯電制御樹脂 100 重量部に対して 0～100 重量部、好ましくは 5～80 重量部、さらに好ましくは 10～60 重量部であり、この範囲にあると分散性と加工性のバランスが優れる。また、このとき、有機溶剤は、一度に全量を添加しても、あるいは混合状態を確認しながら、何回かに分割して添加しても良い。

混合は、ロール、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンバリー、ブス・コニーダー等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、臭気や毒性の問題が有るので、有機溶剤が漏れない密閉系の混練機が好ましい。

また、混合機にはトルクメーターが設置されていることが、トルクのレベルで分散性を管理することができるので好ましい。

## 【0050】

結着樹脂原料である重合性単量体としては、例えば、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸

メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボニル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリルアミド等の(メタ) アクリル酸系単量体; エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン系単量体; 等が挙げられる。

上記モノビニル単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ) アクリル酸系単量体との併用などが好適に用いられる。

#### 【0051】

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の使用量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1~2重量部である。

#### 【0052】

また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

#### 【0053】

マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーの使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、さらに好ましくは0.05~1重量部である。

#### 【0054】

分散安定剤としては、公知の界面活性剤や無機・有機分散剤を使用することができるが、無機分散剤が後処理により取り除くことが容易であるので好ましい。無機分散剤として、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの無機塩；シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の無機水酸化物；等が挙げられる。これらの中でも、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散安定剤の洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現できるので好ましい。

分散安定剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.1～20 重量部の割合で使用する。この割合が上記範囲にあることで、十分な重合安定性が得られ、重合凝集物の生成が抑制され、所望の粒径のトナーを得ることができるので好ましい。

#### 【0055】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

#### 【0056】

上記重合開始剤の中でも、用いられる重合性単量体に可溶な油溶性の重合開始

剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、0.1～20 重量部、好ましくは 0.3～15 重量部、更に好ましくは 0.5～10 重量部用いる。

重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加してもよいが、懸濁重合の場合は重合性単量体組成物の液滴形成工程終了後の懸濁液、乳化重合の場合は乳化工程終了後の乳化液に、直接添加してもよい。

#### 【0057】

また、重合に際しては、反応系に分子量調整剤を添加することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.01～10 重量部、好ましくは 0.1～5 重量部の割合で用いられる。

#### 【0058】

上述した、好ましいコアシェル型着色粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ 重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ 重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

#### 【0059】

in situ 重合法によるコアシェル型着色粒子の製造方法を以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェ



ル型着色粒子を得ることができる。

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

#### 【0060】

シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0061】

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル型着色粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

#### 【0062】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス-（2-メチル-N-（1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。

#### 【0063】

重合によって得られる着色粒子の水分散液は、酸又はアルカリを添加して、分散安定剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpH

を 6. 5 以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

水系分散媒中から着色粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。

#### 【0 0 6 4】

本発明のトナーは、着色粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

#### 【0 0 6 5】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

#### 【0 0 6 6】

本実施例では、以下の方法でトナーの評価を行った。

##### (1) 粒径

体積平均粒径 ( $D_v$ )、粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v/D_p$ )、及び粒径が  $4\ \mu\text{m}$  以下の着色粒子の個数％は粒径測定機 (ベックマン・コールター社製、機種名「マルチサイザー」) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径： $100\ \mu\text{m}$ 、媒体：イソトン II、測定粒子個数： $100,000$  個の条件で行った。

#### 【0 0 6 7】

##### (2) 平均円形度

容器中に、予めイオン交換水  $10\text{ ml}$  を入れ、その中に分散剤としての界面活性剤 (アルキルベンゼンスルホン酸)  $0.02\text{ g}$  を加え、更に測定試料  $0.02\text{ g}$  を加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機で  $60\text{ W}$ 、3 分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を  $3,000\sim10,000$  個/ $\mu\text{L}$  となるように調整し、 $1\ \mu\text{m}$  以上の円相当径の着色粒子  $1,000\sim10$

， 0 0 0 個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「F P I A - 1 0 0 0」を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

#### 【 0 0 6 8 】

##### (3) 着色粒子表面に存在する外添剤の個数

1 0 , 0 0 0 の倍率の走査型電子顕微鏡でトナーを観察し、観察したトナーの写真撮影を行った。次いで、写真上に観察される外添剤の個数を数え、この数を2倍したものを、着色粒子表面に存在する外添剤の数とした。また、トナー10個について観察を行い、平均値を求めた。

#### 【 0 0 6 9 】

##### (4) トナー帯電量

市販の非磁性一成分現像方式の600 dpiのプリンター（沖データ社製、商品名「マイクロライン3010C」）を用いて、温度23℃及び湿度50%（N/N）環境下で一昼夜放置した後、5%濃度で5枚印字した。その後、現像ローラ上のトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量を測定し、吸引量から単位重量当たりの帯電量を求めた。

#### 【 0 0 7 0 】

##### (5) クリーニング性

(4) で用いたプリンターに印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れた。初期から5%濃度で連続印字を行い、クリーニング不良が発生する枚数をカウントした。なお、試験は20,000枚で終了した。

#### 【 0 0 7 1 】

##### (6) ドット再現性

(4) で用いたプリンターを用いて、1 by 1の画像を印刷し、10×10ドットを観察し、忠実なドットがどの程度印刷されているかの割合を観察した。

#### 【 0 0 7 2 】

##### (7) カブリ

(4) で用いたプリンターを用いて、温度23℃及び湿度50%の（N/N）環境下で一昼夜放置した後、5%濃度で連続印字を行い、10枚印字後に、白ベタ印字を行い、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナー

を粘着テープ（住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ 810-3-18）で剥ぎ取り、それを新しい印字用紙に貼り付けた。次いで、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の色調（B）を、分光色差計（日本電色社製、機種名「SE2000」）で測定し、同様に、粘着テープだけを貼り付けた印字用紙の色調（A）を測定し、それぞれの色調を  $L^*a^*b^*$  空間の座標として表し、色差  $\Delta E^*$  を算出してカブリ値とした。この値が小さい方が、カブリが少ないことを示す。

### 【0073】

#### 実施例 1

負帯電制御樹脂（藤倉化成社製、商品名 FCA626N）、スルホン酸基を有する単量体単位：7重量％）100部に、メチルエチルケトン24部及びメタノール6部を分散させ、冷却しながらロールにて混練した。負帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド150及びC. I. ピグメントレッド31の固溶体顔料（富士色素社製 FUJI FAST CARMIN528）100部を徐々に添加して、1時間混合を行い、負帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隔は、初期1mmであり、その後徐々に間隔を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤（メチルエチルケトン／メタノール＝4／1混合溶剤）は、負帯電制御樹脂の混合状態に合わせ、何度か追加した。なお、添加した有機溶剤は、混合終了後に減圧下で除去した。

### 【0074】

上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）10.8部を溶解した水溶液攪拌下で、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.6部を溶解した水溶液を徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。

### 【0075】

スチレン89部、アクリル酸ブチル11部、ジビニルベンゼン0.725部及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」）0.25部からなるコア用重合性単量体と、上述した負帯電制御樹脂

組成物 12 部及びジペンタエリスリトールヘキサミリスレート 10 部を攪拌、混合して、均一分散し、コア用重合性単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル 2 部及び水 65 部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は D90 が  $1.6\ \mu\text{m}$  であった。

#### 【0076】

上記のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.8 部）に、前記コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、トリイソブチルメルカプタン（バイエル社製）1 部、テトラエチルチウラムジスルフィド（大内新興社製）1 部及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサエノート（日本油脂社製、商品名「パーブチル O」）5 部を添加した。次いで、エバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）を用いて 15,000 rpm の回転数で 30 分間高剪断攪拌して、更に小さいコア用重合性単量体組成物の液滴を形成させた。このコア用重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ 100% に達した時に、前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水 65 部に溶解した 2,2'-アゾビス（2-メチル-N（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド（和光純薬工業（株）製、商品名「VA-086」）0.2 部を反応器に入れた。重合反応を 8 時間継続した後、反応を停止し、コア-シェル型着色粒子の水分散液を得た。

#### 【0077】

上述のようにして得られたコア-シェル型重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系の pH を 5 以下にして酸洗浄（25℃、10 分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45℃の温度で 2 昼夜乾燥を行い、体積平均粒径（ $D_v$ ）が  $6.4\ \mu\text{m}$ 、粒径分布（ $D_v/D_p$ ）が 1.21、平均円形度が 0.982 の着色粒子を得た。得られた着色粒子は、その粒径分布において、粒径  $4\ \mu\text{m}$  以下の着色粒子が全体の 9.1 個数% であった。

## 【0078】

上述のようにして得られた着色粒子100部に、体積平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のキューブ型炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「CUBE-03BHS」、 $D_v/D_p: 1.26$ 、密度： $2.6\text{g/ml}$ ）1.0部、体積平均粒径 $12\text{nm}$ のシリカ微粒子（日本エアロジル社製、商品名「RX-200」）0.5部、及び体積平均粒径 $40\text{nm}$ のシリカ微粒子（日本エアロジル社製、商品名「RX-50」）2.0部をヘンシェルミキサーを用いて $1,400\text{rpm}$ の回転数で10分間混合し、トナーを得た。

得られたトナーの特性及び画質について、上述した評価を行った。評価結果を表1に示す。

## 【0079】

実施例2

キューブ型炭酸カルシウムに代え、体積平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ のリン酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「HAP05-NP」、 $D_v/D_p: 1.51$ 、密度： $2.55\text{g/ml}$ 、形状は球形）0.5部を用いた以外は、実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に示す。

## 【0080】

比較例1

体積平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のキューブ型炭酸カルシウムを用いない以外は、実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に示す。

## 【0081】

比較例2

下記配合からなる材料をサンドスターラにより混合して重合組成物を調製した。

スチレン	100部
n-ブチルメタクリレート	35部
メタクリル酸	5部

2, 2-アゾビスー (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5部

低分子量ポリプロピレン 3部

(三洋化成工業社製: ビスコール 605P)

カーボンブラック (三菱化成工業社製: MA#8) 8部

クロム錯塩系染料 3部

(保土ヶ谷化学工業社製: アイゼンスピロンブラック TRH)

次いで、得られた重合組成物を 3 w/v %濃度のアラビアゴム水溶液中で、攪拌機 TK オートホモミキサー (特殊機化工業社製) を用いて 4000 rpm の回転数で攪拌しながら、60℃の温度で6時間重合反応を行った。重合反応終了後、イオン交換水で洗浄を行い、乾燥、風力分級し、平均粒径が 8  $\mu$ m の着色粒子を得た。得られた着色粒子は、粒径 4  $\mu$ m 以下の着色粒子がトナーの 1.3 個数 % であった。更に、樹脂微粒子 (フッ化エチレンプロピレン樹脂微粒子、平均粒径: 2  $\mu$ m、三井デュポンフロロケミカル社製) をエタノール/水混液 (容量比: 8/2) 中で十分分散させた後、この樹脂微粒子が、着色粒子 100 重量部に対して 2.0 重量部の割合になるように表面処理した。具体的には、湿式表面改質装置 (日清エンジニアリング社製: ディスパーコート) を用いて液浸法により、着色粒子表面に局在化して固着するように処理を行った。次いで、得られた粒子 100 重量部に対し、疎水性シリカ (R-974、平均粒径: 12 nm: 日本エアロジル工業社製、密度: 2.2 g/ml、形状は球形) 0.3 重量部を配合し、ヘンシェルミキサーに入れ、1500 rpm の回転数で1分間混合攪拌を行い、平均粒径が 8  $\mu$ m のトナーを得た。

【0082】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
トナー特性				
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.4	6.4	6.4	8.0
平均円形度	0.982	0.982	0.982	0.896
帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	-64	-42	-78	-12
外添剤個数	149	16	0	0
粒径 $4\mu\text{m}$ 以下の着色 粒子量 (個数%)	9.1	9.1	9.1	1.3
画質特性				
クリーニング性 (枚)	20,000 以上	20,000 以上	500	3,000
ドット再現性 (%)	93	90	57	68
カブリ	0.46	0.72	0.58	4.6

## 【0083】

表 1 から明らかなように、実施例 1 及び 2 のトナーは、比較例 1 及び 2 のトナーに比べ、クリーニング性に優れるものであるとともに、その他の画質評価においても優れるものである。

## 【0084】

## 【発明の効果】

以上詳述した通り、感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去するクリーニング方式を用いた画像形成装置に用いられる、着色剤と外添剤とからなるトナーであって、該着色粒子の平均円形度が  $0.95 \sim 0.995$  であり、体積平均粒径が  $3 \sim 8\mu\text{m}$  であり、上記画像形成装置で用いた際に、現像ロール上に形成されたトナー層のトナー帯電量の絶対値が  $20 \sim 70\mu\text{C/g}$  となる、本発明のトナーは、クリーニング性に優れ、かつ良好な画像を得ることのできるものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明のトナーが適用される画像形成装置の一例を示す図である。



## 【図 2】

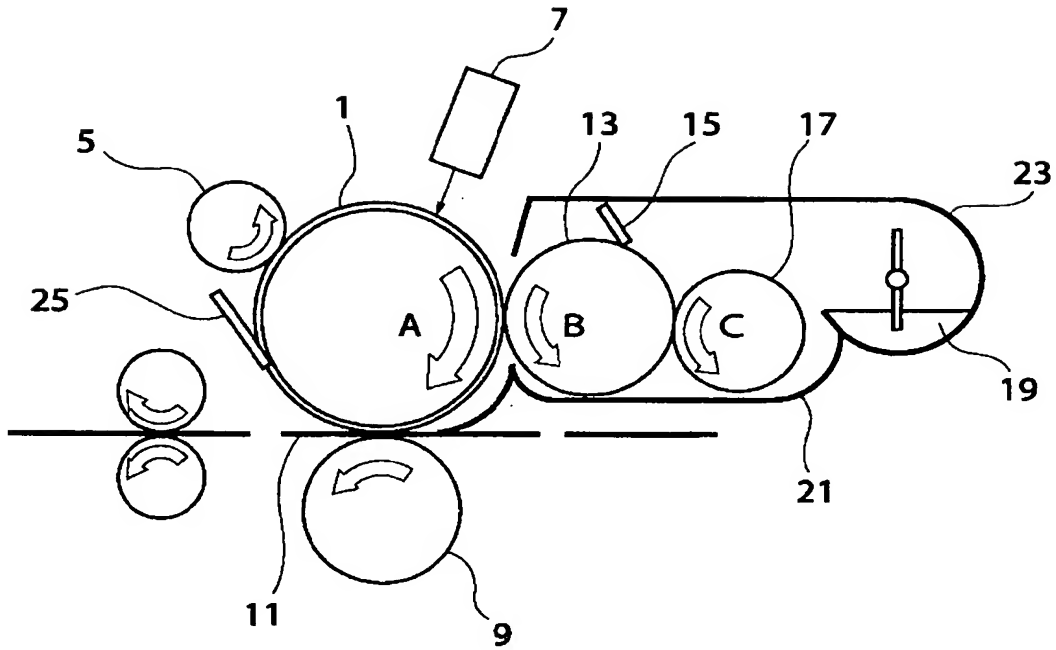
感光ドラムとクリーニングブレードの拡大模式図である。

## 【符号の説明】

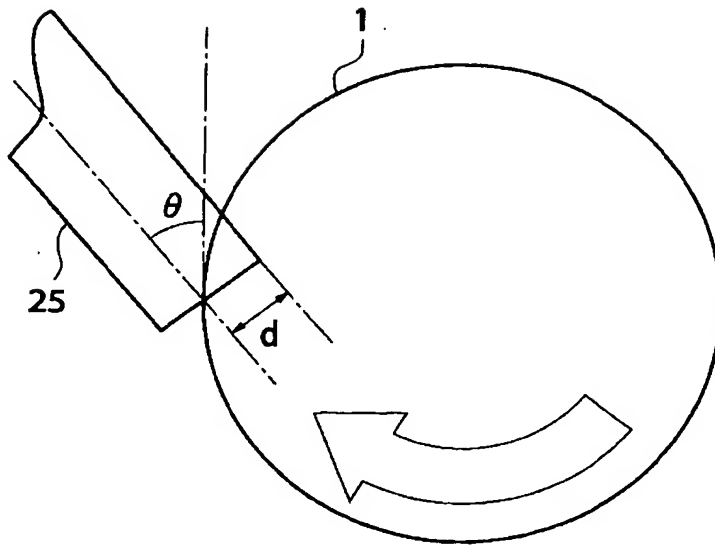
- 1 感光体ドラム
- 5 帯電ロール
- 7 レーザー光照射装置
- 9 転写ロール
- 11 転写材
- 13 現像ロール
- 15 現像ロール用ブレード
- 17 供給ロール
- 19 トナー
- 21 現像装置
- 23 ケーシング
- 25 クリーニングブレード

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クリーニング性に優れるとともに、良好な画像を得ることのできるトナーを提供すること。

【解決手段】 感光体表面に残留する転写残トナーを、クリーニングブレードにより除去するクリーニング方式を用いた画像形成装置に用いられる、着色粒子と外添剤とからなるトナーにおいて、該着色粒子の平均円形度が 0.95～0.995 であり、体積平均粒径が 3～8  $\mu\text{m}$  であり、上記画像形成装置で用いた際に、現像ロール上に形成されたトナー層のトナー帯電量の絶対値が 20～70  $\mu\text{C/g}$  であるトナー。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 5 2 7 7
受付番号	5 0 2 0 1 8 0 0 7 2 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 9 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年11月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 5 2 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 9 1 1 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社